

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-097523

(43)Date of publication of application : 05.06.1984

(51)Int.Cl.

C01B 33/28  
B01J 29/28  
// C07C 1/20  
C07C 11/02

(21)Application number : 57-205839

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 24.11.1982

(72)Inventor : OKADO HIDEO  
HASHIMOTO KAZUO  
KAWAMURA YOSHINARI  
YAMAZAKI YASUYOSHI  
TAKATANI HARUO

## (54) ZEOLITE CONTAINING ALKALINE EARTH METAL, ITS MANUFACTURE AND MANUFACTURE OF OLEFIN

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a catalyst giving selectively lower olefin from methanol or the like and having stable activity by adding an alkaline earth metallic salt to starting materials for manufacturing aluminosilicate crystals and by increasing the ratio of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the amount of an alkaline earth metal.

**CONSTITUTION:** Starting materials satisfying SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=12W3,000 (molar ratio), OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub>=0.02W10, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=1W1,000, a tetrapropylammonium compound/SiO<sub>2</sub>=0.02W2 and an alkaline earth metal (expressed by M')/Al=0.03W 300 (atomic ratio) are heated at 80W200° C to obtain zeolite having a composition represented by the formula (where M is an alkali metal and/or, H, a is 0W1.5, b is 0.2W40, a+b>1, c is 12W3,000, and n is 0W40). The zeolite has an X-ray diffraction diagram shown in the table. The zeolite is brought into contact with methanol and/or dimethyl ether in a vapor phase to obtain lower olefin.

Table 1: X-ray diffraction diagram of the zeolite

2θ (°)	Intensity	2θ (°)	Intensity
11.5	0.25	20.5	0.15
14.5	0.15	21.5	0.10
17.5	0.10	22.5	0.05
18.5	0.05	23.5	0.05
19.5	0.05	24.5	0.05
20.5	0.05	25.5	0.05
21.5	0.05	26.5	0.05
22.5	0.05	27.5	0.05
23.5	0.05	28.5	0.05
24.5	0.05	29.5	0.05
25.5	0.05	30.5	0.05
26.5	0.05	31.5	0.05
27.5	0.05	32.5	0.05
28.5	0.05	33.5	0.05
29.5	0.05	34.5	0.05
30.5	0.05	35.5	0.05
31.5	0.05	36.5	0.05
32.5	0.05	37.5	0.05
33.5	0.05	38.5	0.05
34.5	0.05	39.5	0.05
35.5	0.05	40.5	0.05
36.5	0.05	41.5	0.05
37.5	0.05	42.5	0.05
38.5	0.05	43.5	0.05
39.5	0.05	44.5	0.05
40.5	0.05	45.5	0.05
41.5	0.05	46.5	0.05
42.5	0.05	47.5	0.05
43.5	0.05	48.5	0.05
44.5	0.05	49.5	0.05
45.5	0.05	50.5	0.05
46.5	0.05	51.5	0.05
47.5	0.05	52.5	0.05
48.5	0.05	53.5	0.05
49.5	0.05	54.5	0.05
50.5	0.05	55.5	0.05
51.5	0.05	56.5	0.05
52.5	0.05	57.5	0.05
53.5	0.05	58.5	0.05
54.5	0.05	59.5	0.05
55.5	0.05	60.5	0.05
56.5	0.05	61.5	0.05
57.5	0.05	62.5	0.05
58.5	0.05	63.5	0.05
59.5	0.05	64.5	0.05
60.5	0.05	65.5	0.05
61.5	0.05	66.5	0.05
62.5	0.05	67.5	0.05
63.5	0.05	68.5	0.05
64.5	0.05	69.5	0.05
65.5	0.05	70.5	0.05
66.5	0.05	71.5	0.05
67.5	0.05	72.5	0.05
68.5	0.05	73.5	0.05
69.5	0.05	74.5	0.05
70.5	0.05	75.5	0.05
71.5	0.05	76.5	0.05
72.5	0.05	77.5	0.05
73.5	0.05	78.5	0.05
74.5	0.05	79.5	0.05
75.5	0.05	80.5	0.05
76.5	0.05	81.5	0.05
77.5	0.05	82.5	0.05
78.5	0.05	83.5	0.05
79.5	0.05	84.5	0.05
80.5	0.05	85.5	0.05
81.5	0.05	86.5	0.05
82.5	0.05	87.5	0.05
83.5	0.05	88.5	0.05
84.5	0.05	89.5	0.05
85.5	0.05	90.5	0.05
86.5	0.05	91.5	0.05
87.5	0.05	92.5	0.05
88.5	0.05	93.5	0.05
89.5	0.05	94.5	0.05
90.5	0.05	95.5	0.05
91.5	0.05	96.5	0.05
92.5	0.05	97.5	0.05
93.5	0.05	98.5	0.05
94.5	0.05	99.5	0.05
95.5	0.05	100.5	0.05

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-35570

⑪ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)7月15日

C 01 B 33/28  
B 01 J 29/28  
C 07 C 1/20  
11/02  
C 10 G 3/00

C-6750-4G  
Z-6750-4G  
6692-4H  
6692-4H  
8519-4H

発明の数 2 (全15頁)

⑬ 発明の名称 アルカリ土類金属含有ゼオライト及びその製法

⑮ 特 願 昭57-205839

⑯ 公 開 昭59-97523

⑰ 出 願 昭57(1982)11月24日

⑱ 昭59(1984)6月5日

⑲ 発 明 者 岡 戸 秀 夫 茨城県筑波郡谷田部町東1-1 工業技術院化学技術研究所内  
⑲ 発 明 者 橋 本 和 生 茨城県筑波郡谷田部町東1-1 工業技術院化学技術研究所内  
⑲ 発 明 者 川 村 吉 成 茨城県筑波郡谷田部町東1-1 工業技術院化学技術研究所内  
⑲ 発 明 者 山 崎 康 義 茨城県筑波郡谷田部町東1-1 工業技術院化学技術研究所内  
⑲ 発 明 者 高 谷 晴 生 茨城県筑波郡谷田部町東1-1 工業技術院化学技術研究所内  
⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号  
⑲ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長  
審 査 官 山 岸 勝 喜

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 結晶性アルミノシリケートゼオライトであつて

$aM_2O \cdot bM'O \cdot Al_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot nH_2O$

(式中Mはアルカリ金属及び/又は水素原子、M'はアルカリ土類金属、aは0~1.5、bは0.2~40、但し  $a+b > 1$ 、cは12~3000及びnは0~40である)で表わされる組成を有し、第1表に示したX線回折像を有し且つ結晶性造時の結晶製造原料中にアルカリ土類金属塩を存在せしめて製造されたアルカリ土類金属含有結晶性アルミノシリケートゼオライト。

2 アルカリ土類金属がカルシウムである特許請求の範囲第1項に記載のゼオライト。

3 cが50~500でありそしてbが1~7である特許請求の範囲第1項または第2項に記載のゼオライト。

4  $SiO_2/Al_2O_3$ モル比が12~3000、 $OH^-/SiO_2$ モル比が0.02~10、 $H_2O/SiO_2$ モル比が1~

1000、テトラプロピルアンモニウム化合物/ $SiO_2$ モル比が0.02~2、アルカリ土類金属/Al原子比が0.03~300の組成を満足する原料を用い、80~200°Cの温度で加熱することからなる

5  $aM_2O \cdot bM'O \cdot Al_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot nH_2O$

(式中Mはアルカリ金属及び/又は水素原子、M'はアルカリ土類金属、aは0~1.5、bは0.2~40、但し  $a+b > 1$ 、cは12~3000及びnは0~40である。)で表わされる組成を有し、第1表に示したX線回折像を有するアルカリ土類金属含有結晶性アルミノシリケートゼオライトの製法。

5 アルカリ土類金属がカルシウムである特許請求の範囲第4項に記載の製法。

6 cが50~500でありそしてbが1~7である特許請求の範囲第4項又は第5項に記載の製法。

7 結晶性アルミノシリケート製造原料中のアルカリ土類金属/Al原子比が0.5~8である特許請求の範囲第6項に記載の製法。

### 発明の詳細な説明

本発明は新規なアルカリ土類金属含有結晶性アルミノシリケートゼオライト及びその製法に関するものである。

本発明のアルカリ土類金属含有結晶性アルミノシリケートゼオライト（以下単にゼオライト又は結晶性アルミノシリケートと記す場合もある）は従来公知のゼオライト触媒に較べて高い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有し、又高いアルカリ土類金属含量を有するものであつて、このアルカリ土類金属の少なくとも一部はイオン交換法によつては容易に他のイオンに交換されえず、そしてこの高いアルカリ土類金属含量は通常のイオン交換法によつては導入されえない。

本発明のアルミノシリケートの製法の特徴はアルミノシリケート結晶製造時にアルミノシリケート製造用原料の一部として予めアルカリ土類金属塩を存在させておく点にある。従来公知の結晶性アルミノシリケートでは $a+b$ は1又は1以下であるが、本発明の結晶性アルミノシリケートは $a+b$ が1より大である点が特徴的である。

本発明の結晶性アルミノシリケートを触媒として用いて、メタノール及び／又はジメチルエーテルを気相で反応させて $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 低級オレフィンに製造する時には、 $\text{CO}$ 及び $\text{CO}_2$ への分解が少なく低級オレフィンが高選択率で得られ、パラフィン、芳香族の副生が少なく触媒上へのカーボン析出が抑制され高温でも触媒活性の低下、触媒の劣化をもたらさない。

近年石油資源の供給に心配がもたれ、殊に我国では海外に依存する率が99%を超える現状にあつては、石炭、天然ガス等の有効利用が重要な課題となつており、メタン、 $\text{CO}$ 等から得られるメタノールからオレフィン、パラフィン、芳香族等の有機化合物の工業的合成法の確立が求められている。本発明はこの要求に応えるものである。

従来、各種の結晶性アルミノシリケートが知られているが、それらの中、結晶性アルミノシリケートゼオライトは最も代表的なものである。結晶性アルミノシリケートゼオライトは天然に数多く存在すると共に、合成によつても得られ、一定の結晶構造を有し、構造内に多数の空隙及びトンネルがあり、これによりある大きさまでの分子は吸着するが、それ以上のものは排斥するという機能

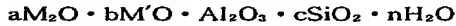
をもち、分子篩とも称される。空隙やトンネルによる細孔は結晶構造中で $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ が酸素を共有して結合する形態によつて決まる。アルミニウムを含有する四面体の電気的陰性は通常アルカリ金属イオン、特にナトリウム及び／又はカリウムにより電気的中性に保たれている。

通常、結晶性アルミノシリケートゼオライトを製造するには、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、アルカリ金属イオンの各供給源及び水を所望の割合に混合し、常圧又は加圧下で水熱処理を行う方法が取られている。また塩基として有機窒素化合物ないしは有機リン化合物を用いる方法もあり、これによりさまざまな吸着能や触媒作用を持つた各種のゼオライトが合成され、近年この種のゼオライトの合成が非常に盛んである。特にモービルオイル社によるZSM系ゼオライトはテトラアルキルアンモニウム化合物、テトラアルキルホスホニウム化合物、ピロリジン、エチレンジアミン、コリン等を用いて合成され、その特異な吸着能と触媒作用が注目を集めている。そのうち、ZSM-5は5～6Åの中程度の大きさの細孔徑を有するため、直鎖状炭化水素及びわずかに枝分れした炭化水素は吸着するが、高度に分岐した炭化水素は吸着しない特性を有する。このZSM-5は通常 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、アルカリ金属の各供給源、水及びテトラ- $n$ -プロピルアンモニウム化合物とからなる混合物を水熱処理することによつて合成される。

メタノール及び／又はジメチルエーテルを反応させて炭化水素を得るための研究は近年非常に盛んに行われている。この反応に用いる触媒は一般に固体酸と呼ばれるものが使用され、各種のゼオライト、ヘテロポリ酸等について多くの特許が出願されている。特に前述のモービルオイル社によるZSM-5はメタノールを原料にして、炭素数10までのガソリン留分を主体とする炭化水素を合成するのに優れており、その触媒としての寿命も比較的長く安定した活性を示す触媒であるが、エチレン、プロピレン等の低級オレフィンを製造するのには不適である。また、同じくZSM-34は、同じ反応で、低級オレフィンを製造するための触媒として高いエチレン、プロピレンへの選択性を有するというものの活性の低下が極めて早く、実用的でない。

本発明者らは、メタノール及び／又はジメチル

エーテルを原料として炭化水素、特にエチレン、プロピレン等の低級オレフィンを選択的に生成し、かつ安定した活性を有する触媒の開発について鋭意研究を重ねた結果、アルミノシリケート結晶製造時に製造原料中に予めアルカリ土類金属塩を存在させて製した組成式



(式中Mはアルカリ金属及び／又は水素原子、M'はアルカリ土類金属、aは0～1.5、bは0.2～40、但し $a+b>1$ 、cは12～3000及びnは0～40である。)で表わされ、後記する特定のX線回折像を示す結晶性アルミノシリケートがその目的に適合することを見い出した。

上記のアルカリ土類金属含有結晶性アルミノシリケートゼオライトは従来公知の5～6Åの細孔径を有するゼオライト触媒とX線回折像においては近似しているが、それに較べ $SiO_2/Al_2O_3$ 比及びアルカリ土類金属/Al比が共に高く、又触媒活性において区別され新規な物質である。又本発明のアルミノシリケートの製法は結晶製造時に原料中にアルカリ土類金属塩を存在させる点で従来法と区別され、得られた製品の触媒性能も従来公知のものと異なる。

従来より、結晶性アルミノシリケートをアルカリ土類金属イオンで修飾することは広く知られており、通常はプロトン(H<sup>+</sup>)型の結晶性アルミノシリケートにアルカリ土類金属イオンをイオン交換により担持する方法が用いられる。

しかしながら、このイオン交換法では、アルカリ土類金属イオンを多量に担持せしめるのは困難であり、また多大な労力を要し、経済的でない。例えば理論量の80%程度迄を導入するのが限度であり、通常は50%程度迄しか導入できない。

ところが驚くべきことに、本発明者等は結晶性アルミノシリケートの合成時にアルカリ土類金属塩を添加することにより極めて容易に所望の量を含有させることができ、又アルミニウムに対して等電的量以上にアルカリ土類金属イオンを含有させること、そして更にはメタノール及び／又はジメチルエーテルの転化反応において本発明法によりアルカリ土類金属イオンを含有させた触媒がエチレンやプロピレン等のC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>低級オレフィンの選択的生成とカーボン生成の抑制、従つて触媒活性の持続性に優れていることを見出し本発

明を完成するに至つた。

従来結晶性アルミノシリケートの製造にあつて製造原料中にアルカリ土類金属塩を共存させると、結晶格子の配列が乱れ、結晶の成長が妨げられ非晶質の製品ができやすいので避けられてきた。しかしながら、本発明者らの研究によれば、結晶化調整剤としてテトラプロピルアンモニウム化合物を用い、ZSM-5型結晶性アルミノシリケートを製造する際に、従来採用されていたよりも高い $SiO_2/Al_2O_3$ 比を採用することによつて、アルミノシリケート結晶製造用原料中に予め多量のアルカリ土類金属塩を存在させても何等の支障なく結晶性アルミノシリケートを得ることができ、それが予期せざる優れた触媒活性を示すことを見い出したものである。

次に本発明によるアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノシリケートの製造法について更に詳しく述べる。

シリカ源としては、水ガラス、シリカゾル、シリカゲル及びシリカが使用されるが、水ガラスとシリカゾルが好適に用いられる。

アルミナ源としては、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミナ等が使用できるが、硝酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウムが好ましい。

アルカリ金属イオンとしては、例えば水ガラス中の酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩化ナトリウムや塩化カリウム等が用いられる。

アルカリ土類金属イオンとしては、酢酸塩、プロピオン酸塩等の有機塩や塩化物、硝酸塩等の無機塩が用いられる。

アルカリ土類金属としては、殊にカルシウムが好ましく、次いでマグネシウムが良く、ストロンチウム、バリウムは触媒活性の発現に高温度を必要とする傾向が強い。

結晶化調整剤としては、テトラプロピルアンモニウム化合物が用いられる。

本発明方法による結晶性アルミノシリケートの水熱合成を行う反応混合物の組成は次のような割合で調合する。すなわち、 $SiO_2/Al_2O_3$ (モル比)は12～3000、更に好ましくは50～500；OH<sup>-</sup>/ $SiO_2$ (モル比)は0.02～10、更に好ましくは0.1～0.5； $H_2O/SiO_2$ (モル比)は1～1000、更に好ま

7

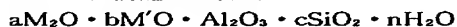
しくは30~80；テトラプロビルアンモニウム化合物／ $\text{SiO}_2$ (モル比)は0.02~2、更に好ましくは0.05~0.5、そしてアルカリ土類金属／Al(原子比)は0.03~300、更に好ましくは0.5~8が良い。この範囲の組成を有する混合物を得るために必要に応じて適宜塩酸、硫酸、硝酸等の酸あるいはアルカリ金属の水酸化物を添加して系のpHを11以下の適当な値に調整する。

この混合物を80~200°C、好ましくは150~180°Cで約1~200時間、好ましくは5~50時間常圧又は加圧下で加熱、一般には加熱攪拌する。反応生成物は滷過ないし遠心分離により分離し、水洗により余剰のイオン性物質を除去した後乾燥する。

このようにしてアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノシリケートが得られるが、この結晶性アルミノシリケートはアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物を含んでおり、常法により、例えば塩酸や硫酸、硝酸等の無機酸や、ギ酸、酢酸等の有機酸を用いてイオン交換をさせるか若しくはアンモニウム化合物を用いてイオン交換させた後焼成することによつて、プロトン ( $\text{H}^+$ ) で置換された水素型の結晶性アルミノシリケートに変換することができる。この場合、アルカリ金属はその一部又は全部がプロトン ( $\text{H}^+$ ) で容易に置換されるが、アルカリ土類金属はその一部しかプロトン ( $\text{H}^+$ ) で置換されない。

従来公知のアルカリ土類金属で修飾されたアルミノシリケートは水素型又はアルカリ金属型アルミノシリケートにイオン交換法によりアルカリ土類金属イオンを導入したものであり、この場合には導入されたアルカリ土類金属イオンはイオン交換法によつて再び水素型等に変換することができ、本発明方法で得られたアルミノシリケートと区別しうる。換言するならば、本発明方法で得られたアルミノシリケート中のアルカリ土類金属の少くとも一部は従来公知のアルカリ土類金属含有アルミノシリケートに較べて強く結合している。

このようにして製造された結晶性アルミノシリケートは前記した如く



(ここでa、b、c、n、M、M'は前記と同じである)の組成を有し5~6Åの細孔径を有し、焼成品は下記の代表的なX線回折像を示す。

8

第 1 表

格子面間隔 d Å	相対強度
11.15±0.25	強
10.03±0.25	強
7.43±0.2	弱
6.71±0.2	弱
6.36±0.15	弱
5.99±0.15	弱
5.70±0.15	弱
5.57±0.10	弱
4.98±0.10	弱
4.61±0.10	弱
4.36±0.10	弱
4.26±0.10	弱
3.85±0.08	強
3.82±0.08	中
3.74±0.06	中
3.69±0.06	弱
3.44±0.06	弱
3.35±0.06	弱
3.31±0.06	弱
3.05±0.06	弱
2.99±0.04	弱
2.96±0.04	弱
2.01±0.04	弱
1.99±0.04	弱

尚、3.85Å及び3.82Åの回折像は、焼成前は一  
体化して最強の像を与える。

このアルミノシリケートはn-ヘキサン及び3-メチルペンタンの如き直鎖又は僅かに分岐したパラフィンに吸着するが、2, 2-ジメチルブタン等第三級炭素原子を有する化合物は吸着しない。

本発明方法で得られた上記の結晶性アルミノシリケートをメタノール及び／又はジメチルエーテルから低級オレフィンを製造する触媒として使用するには、アルカリ金属の全部若しくは大部分及びアルカリ土類金属の一部分をプロトン ( $\text{H}^+$ ) で置換した水素型とするのが通常である。

この交換は公知のイオン交換技術を利用してアンモニウム化合物の水溶液、例えば塩化アンモニウム水溶液で処理してアルカリ金属イオンをアン

モニウムイオンで交換し、しかる後焼成によつてアンモニアを追い出すことにより、あるいは直接塩化水素水溶液等で処理することによりプロトン型に変換することも可能である。アンモニウム水溶液又は塩化水素水溶液で処理した後、充分水洗を行い、乾燥し、焼成する。この焼成は例えば300~700℃の温度で1~100時間処理することによつて達成される。

前述したように、ここでアルカリ金属イオンはその一部又は全部がプロトン(H<sup>+</sup>)に変換されるが、アルカリ土類金属イオンは結晶内に残存しており、その触媒性能に極めて特徴的な効果を及ぼしており、公知のイオン交換法によりアルカリ土類金属イオンを担持した場合は異つてゐる。

かくして得られた結晶性アルミノシリケートはそのまま触媒として使用されるが、また通常のイオン交換または含浸操作によつてさらに修飾することもできる。修飾する金属としては、1価のアルカリ金属、2価のアルカリ土類金属、ランタン、アルミニウムなどの3価金属、トリウムなどの4価金属、その他マンガン、イオウ、亜鉛なども使用することができる。

本発明の結晶性アルミノシリケートは触媒としてそのまま使用することも、あるいは希望によつては適当な担体、例えば粘土、カオリン、アルミナ等と混合して用いることも出来る。本発明の結晶性アルミノシリケートの用途として以下にオレフィンの製造について詳記するが、本発明結晶性アルミノシリケートの用途はこれに限定されず分解、異性化、アルキル化、重合等の触媒としても利用しうる。

次に本発明方法で得られた結晶性アルミノシリケートを用いてメタノール及び／又はジメチルエーテルから低級オレフィンを製造する方法を述べる。

メタノール及び／又はジメチルエーテルの転化反応は、これら原料をガスとして供給し、固体である触媒と充分接触させ得るものであればどんな反応形式でもよく、固定床反応方式、流動床反応方式、移動床反応方式等があげられる。

反応は、広い範囲の条件で行うことができる。例えば反応温度300~600℃、重量時間空間速度0.1~20hr<sup>-1</sup>、好ましくは1~10hr<sup>-1</sup>、全圧力0.1~100気圧、好ましくは0.5~10気圧の条件下で行

うことができる。原料は水蒸気あるいは不活性ガス、例えば窒素、アルゴン等で希釈して触媒上に供給することも可能である。

前記の方法において、生成物の流れは水蒸気、炭化水素、未反応原料から成り、反応条件を適当に設定することにより炭化水素中のエチレン、プロピレン等の低級オレフィンの割合を高めることが出来る。エチレン製造には低温側が好ましく、プロピレンの製造には高温側の反応温度を採用するのが好ましい。水蒸気及び炭化水素生成物は公知の方法によつて互いに分離、精製される。

第1図に示したように、カルシウム等のアルカリ土類金属イオンを担持していないプロトン型の結晶性アルミノシリケートでは、510℃で活性の殆んど完全な低下がみられる。このプロトン型の結晶性アルミノシリケートにイオン交換法によりカルシウムを担持させると、エチレンとプロピレンの収率の向上がみられるものの、540℃以上では触媒の劣化傾向が認められる。これに対して本発明方法による結晶性アルミノシリケートでは、350℃程度で活性の発現がみられ、500℃以上の高温においてエチレンとプロピレンの収率が前二者を上回り、600℃でも劣化が殆んどみられない。

本発明の結晶性アルミノシリケートを用いるメタノール及び／又はジメチルエーテルからのオレフィンの合成反応は発熱反応であり、反応系の温度は自然に上昇するので、反応を高温で行わすことに特にエネルギー消費の面で問題はなく、むしろ反応系の温度制御が低温に保つより容易であり且つ反応速度が増大するので小さい反応器を採用しうる利点もある。しかしながら、反応器の材質、例えばステンレス鋼の面で600℃以上の高温の採用は問題があり、更に600℃以上の高温では反応系中に存在する水蒸気に基づく触媒結晶の崩壊の問題も考えられるので實際上採用される反応温度の上限は600℃程度に制限される。

本発明の結晶性アルミノシリケートが用いられるオレフィン製造反応においては、メタノールもジメチルエーテルも共に出発原料であるので選択率の計算にあつてはメタノールから生じたジメチルエーテルは未反応原料とみなして良い。

注目すべき点は、本発明方法で製造されたアルカリ土類金属含有結晶性アルミノシリケートゼオライト触媒はその他の比較例に較べて低級オレフ

インへの選択率が高くパラフィン及びB.T.X.の生成が少なく、高温での触媒活性の低下がみられない点である。

本発明で規定されている以上にアルカリ土類金属を含有させたアルミノシリケートを作り、その後イオン交換法によつてアルカリ土類金属の一部を除去してアルカリ土類金属含有量を本発明で規定した範囲内に減少させた結晶性アルミノシリケートは、驚くべきことにオレフィンへの選択率が低くCO及びCO<sub>2</sub>への分解が促進され触媒性能に顕しい差異が認められる。

次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれに限定されるものではない。

#### 実施例 1

硝酸アルミニウム 9 水和物0.75 g と酢酸カルシウム 1 水和物0.91 g を水90 g に溶かしA液とし、キヤタロイドSI-30水ガラス、(触媒化成物、SiO<sub>2</sub>30.5%、Na<sub>2</sub>O0.42%) 60 g を水40 g に溶かし、これをB液とした。激しく攪拌しながらA液中にB液を加え、次に水20 g に水酸化ナトリウム 1.14 g を溶かしたものを加える。更に水30 g にテトラプロピルアンモニウムブロマイド8.11 g を溶かしたものを加え、約10分間攪拌を続けて、水性ゲル混合物を得た。この仕込みモル比はSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=300である。

この水性ゲル混合物を内容積300mlのオートクレーブに仕込み、自己圧下160°Cで18時間攪拌しながら(500r.p.m)水熱処理をした。反応生成物は遠心分離器を用いて固体成分と溶液部に分け、固体成分は充分水洗をほどこし、更に120°Cで5時間乾燥した。次に空气中520°Cで5~10時間処理した。次にこの焼成済結晶性アルミノシリケート 1 g に対して0.6N塩化水素水溶液を15mlの割合で混合し、室温で24時間攪拌処理をした。その後室温で充分水洗の後、120°Cで乾燥し次いで520°Cで5時間空气中で焼成を行い、水素型に変換した。

原料仕込み割合を第2表に示す。

#### 実施例 2~13

実施例1で記したと同様の方法を用いて、ただ製造原料の配合組成を変更して、各種のアルカリ土類金属含有結晶性アルミノシリケートゼオライトを製造した。原料仕込み割合を第2表に、そして実施例4及び7で得られた結晶性アルミノシリケート並びに水素型に変換したそれらの分析結果を第3A及びB表に示す。また実施例4で得られた製品(焼成品)のX線回折図を第3図に示す。

なお、この回折データは銅のK $\alpha$ 線による標準のX線技術によつて得られたもので、ピークの高さIがブラッグ角 $\theta$ の2倍の2 $\theta$ の関数としてレコーダーに記録される。I/I<sub>0</sub>は相対強度であり、最強のピークを示す2 $\theta$ =23.1°を100とした場合の相対値である。

#### 比較例 1~3

アルカリ土類金属塩を加えなかつた点を除いては実施例1と同様の方法で3種類の結晶性アルミノシリケートを合成した。

比較例1は実施例1~3に対応し、比較例2は実施例4及び5に対応し、そして比較例3は実施例6及び7に対応するものである。原料組成及び比較例2、3で得られたアルミノシリケートの分析結果を第2表及び第3表にそれぞれ示す。

#### 比較例 4

比較例1で合成した、仕込みモル比(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=300)の結晶性アルミノシリケートを水素型に変換した後、常法によりカルシウムイオンでイオン交換を行なつた。

試料5 g に対し1NのCaCl<sub>2</sub>溶液を初回に40ml加え、還流コンデンサーを装着して80°Cに調節したオイルバス中で攪拌を行なつた。

約3時間ごとにデカンテーションにより交換液を除き、新しい交換液を30ml加えた。この操作を20回繰り返した後、Cl<sup>-</sup>イオンが認められなくなるまでよく水洗し、乾燥後500°Cで3時間焼成を行なつてカルシウム担持型とした。カルシウムの担持量は等電的量の45%であつた。



第 2 表

No.	CaTailoid SI-30(g)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ・9H <sub>2</sub> O(g)	NaOH (g)	TPABr (g)	アルカリ土類金属塩		水 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)
					種 類	(g)			
実施例 1	60	0.75	1.14	8.11	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub> O	0.91	180	160	18
2	〃	〃	〃	〃	〃	1.82	〃	〃	〃
3	〃	〃	〃	〃	〃	3.64	〃	〃	〃
4	〃	1.14	1.26	〃	〃	1.31	〃	〃	〃
5	〃	〃	〃	〃	〃	2.68	〃	〃	〃
6	〃	2.29	1.63	〃	〃	1.34	〃	〃	〃
7	〃	〃	〃	〃	〃	0.77	〃	〃	〃
8	〃	1.14	1.26	〃	Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O	1.63	〃	〃	〃
9	〃	〃	〃	〃	Sr(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・1/2H <sub>2</sub> O	1.64	〃	〃	〃
10	〃	〃	〃	〃	Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub> O	1.94	〃	〃	〃
11	〃	2.29	1.63	〃	Sr(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・1/2H <sub>2</sub> O	1.64	〃	〃	〃
12	〃	1.14	1.26	〃	CaCl <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O	2.24	〃	〃	〃
13	〃	2.29	1.63	〃	CaCl <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O	1.12	〃	〃	〃
比較例 1	60	0.75	1.14	8.11	—	—	180	160	18
2	〃	1.14	1.26	〃	—	—	〃	〃	〃
3	〃	2.29	1.63	〃	—	—	〃	〃	〃

第 3 A 表

Na型結晶性アルミノシリケートゼオライトの分析\*

触媒番号	分析値 (wt%)				原子比 Ca/Al
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	
比較例 2	94.9	0.93	0.62	0	0
実施例 4	93.6	0.86	0.21	1.30	1.4
比較例 3	90.0	1.64	0.62	0	0
実施例 7	90.2	1.57	0.32	1.43	0.8

第 3 B 表

H<sup>+</sup>型結晶性アルミノシリケートゼオライトの分析\*

触媒番号	分析値 (wt%)				原子比 Ca/Al
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	
比較例 2	94.1	0.70	0	0	0
実施例 4	94.9	0.75	0	0.98	1.2
比較例 3	92.6	1.36	0	0	0
実施例 7	92.8	1.42	0	1.10	0.7

\* 原子吸光法により分析を行なった。

実施例14~25、比較例 5~7

- 35 実施例 1~9 及び11~13、比較例 1、2 及び 4  
で得たものを水素型にした結晶性アルミノシリケ  
ート粉末を圧力400kg/cm<sup>2</sup>で打錠し、次いでこれ  
を粉碎して10~20メッシュにそろえたもの 2 mlを  
内径10mmの反応管に充填した。液状メタノールを  
40 4 ml/hr(反応は気相反応であるが、原料供給量  
を液相で表示すればLHSV=2hr<sup>-1</sup>) の速度で気  
化器に送り、ここで10ml/minで送られてくるアル  
ゴンガスと混合してほぼ常圧で反応管に送り、  
300~600°Cで反応を行なった。反応は300°Cで開始

し、2時間毎に20℃づつ段階的に600℃迄昇温してゆく方法により行つた。

又、生成物の分析はガスクロマトグラフを用い

第 4 表

例番号	使用触媒	仕 込 み 比			反応温度 (°C)	有効転化率 (%)	選択率 (%) <sup>(*)</sup>		
		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M'	M' O/SiO <sub>2</sub>			C <sub>2</sub> ~	C <sub>3</sub> ~	(C <sub>2</sub> ~+C <sub>3</sub> ~)
実施例14	実施例 1	300	Ca	0.017	537	100	9.5	46.8	56.3
15	2	300	//	0.033	540	100	11.1	43.7	54.8
16	3	300	//	0.067	540	100	12.0	39.5	51.5
17	4	200	//	0.025	540	100	13.9	44.7	58.6
18	5	200	//	0.050	536	100	12.3	47.6	59.9
19	6	100	//	0.015	540	100	12.2	32.7	44.9
20	7	100	//	0.025	540	100	15.5	43.8	59.3
21	8	200	Mg	0.025	497	100	13.1	31.4	44.5
22	9	200	Sr	0.025	534	83.5	2.1	26.6	28.7
23	11	100	//	0.025	591	100	10.0	40.8	50.8
24	12	200	Ca	0.050	554	100	14.0	52.0	66.0
25	13	100	//	0.025	540	100	15.0	49.4	64.4
比較例 5	比較例 1	300	—	—	480	100	11.4	29.7	41.1
					540	73.5	5.6	2.3	7.9
6	2	200	—	—	499	100	11.6	24.2	35.8
					540	100	1.2	0.7	1.9
7	4	300	Ca	イオン交換法	500	100	12.7	36.8	49.5
					540	100	11.7	29.2	40.9

(\*) 供給メタノールに対するジメチルエーテルは未反応原料としたカーボンベースの転化率

$$100 - \frac{\text{生成物中のメタノール及びジメチルエーテル}}{\text{原料メタノール}} \times 100$$

(\*) ジメチルエーテルは未反応原料とみなし、それ以外の全生成物に対するカーボンベースの C<sub>2</sub>~及びC<sub>3</sub>~の選択率

$$\frac{\text{目的物の収率}}{\text{有効転化率}} \times 100$$

第 5 表 (実施例15)

反応温度と添加メタノールについてのカーボンベース選択率 (%)

	360°C	400°C	440°C	500°C	540°C	560°C	600°C
MeOH転化率	61.74	78.66	97.46	100.00	100.00	100.00	100.00
有効転化率	0.56	12.48	95.42	100.00	100.00	100.00	100.00
CO+CO <sub>2</sub>	2.32	0.64	0.12	0.30	0.45	0.77	2.03
CH <sub>4</sub>	0	0.87	0.31	0.63	0.86	1.08	2.65
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.54	5.19	3.08	6.43	11.10	13.62	17.19

	360°C	400°C	440°C	500°C	540°C	560°C	600°C
$C_2H_6$	0	0	0.01	0.07	0.13	0.18	0.33
$C_3H_6$	0	22.47	30.58	41.11	43.69	44.01	40.75
$C_3H_8$	0	0	0	0	0	0	0
$C_4H_{10}$	0	10.52	15.82	20.03	14.84	13.80	10.54
$i-C_4+nC_4$	0	1.19	3.07	1.91	1.17	0.93	0.11
$C_5H_{10}$	27.99	3.12	5.60	0.0	1.43	0.89	0.21
$C_5H_{12}$	0	4.03	6.60	6.07	5.11	4.61	3.44
B. T. X	0	0	1.19	1.55	9.45	7.13	11.15
その他	68.15	51.97	33.63	21.90	16.78	12.96	11.60
$C_2 \sim + C_3 \sim$	1.54	27.66	33.66	47.54	54.79	57.63	57.94

第6表 (実施例17)

反応温度と添加メタノールについてのカーボンベース選択率 (%)

	360°C	400°C	440°C	500°C	540°C	560°C	600°C
MeOH転化率	19.33	62.08	77.84	100.00	100.00	100.00	100.00
有効転化率	0.03	1.24	13.57	100.00	100.00	100.00	100.00
$CO+CO_2$	88.88	14.19	4.29	0.58	0.60	0.89	2.82
$CH_4$	0	4.15	3.0	0.93	1.07	1.56	4.30
$C_2H_4$	11.11	1.02	1.49	8.02	13.87	16.19	18.53
$C_2H_6$	0	0	0	0.10	0.19	0.26	0.44
$C_3H_6$	0	0	20.62	42.98	44.69	42.62	33.22
$C_3H_8$	0	0	0	0	0	0	0
$C_4H_{10}$	0	0	10.74	20.41	14.37	12.42	8.86
$i-C_4+nC_4$	0	0	1.16	1.69	1.49	0.63	0.10
$C_5H_{10}$	0	0	2.35	4.59	0.91	0.63	0.57
$C_5H_{12}$	0	12.37	4.85	5.95	4.98	4.18	2.86
B. T. X	0	5.09	0	2.38	5.75	19.37	12.99
その他	0	62.88	51.50	12.36	12.17	1.25	15.32
$C_2 \sim + C_3 \sim$	11.11	1.02	22.11	51.00	58.56	58.81	51.75

第7表(実施例20)

反応温度と添加メタノールについてのカーボンベース選択率(%)

	360°C	400°C	440°C	500°C	540°C
MeOH 転化率	10.59	48.32	78.25	100.00	100.00
有効転化率	0.66	1.68	5.10	100.00	100.00
CO+CO <sub>2</sub>	3.13	5.81	9.02	0.57	0.64
CH <sub>4</sub>	0	2.36	6.64	0.61	0.81
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	0.51	0.82	9.60	15.45
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0	0	0.10	0.19
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0	0	9.96	41.78	43.76
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	0	0	0.01	0.03
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0	0	5.40	20.87	13.89
i-C <sub>4</sub> +nC <sub>4</sub>	0	0	0	2.20	1.61
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	38.90	1.85	1.43	2.89	1.50
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0	4.98	1.24	6.23	4.97
B. T. X	57.97	0.89	0	3.07	5.97
その他	0	83.58	65.50	12.17	11.17
C <sub>2</sub> ~+C <sub>3</sub> ~	0	0.51	10.78	51.38	59.21

第8表(実施例24)

反応温度と添加メタノールについてのカーボンベース選択率(%)

	360°C	400°C	440°C	500°C	540°C	560°C	600°C
MeOH転化率	60.22	82.91	95.63	100.00	100.00	100.00	100.00
有効転化率	0.04	42.61	94.08	100.00	100.00	100.00	100.00
CO+CO <sub>2</sub>	88.63	0.14	0.06	0.22	0.33	0.38	1.58
CH <sub>4</sub>	0	0.28	0.27	0.55	0.76	0.98	3.58
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	11.36	4.88	3.29	6.50	11.33	14.01	17.78
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0	0.01	0.06	0.13	0.18	0.36
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0	28.48	34.85	46.53	50.64	52.04	47.01
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0	12.39	15.46	19.23	18.22	17.21	12.91
i-C <sub>4</sub> +nC <sub>4</sub>	0	3.33	4.16	2.30	1.30	1.03	0.12
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0	5.92	0	0	1.69	1.17	0.70

21

22

	360°C	400°C	440°C	500°C	540°C	560°C	600°C
$C_5H_{12}$	0	6.83	8.19	7.01	5.99	5.52	4.15
B. T. X	0	2.04	1.48	1.81	3.94	4.05	6.06
その他	0	35.69	32.22	15.77	5.67	3.44	5.73
$C_2 \sim + C_3 \sim$	11.36	33.36	38.14	53.03	61.97	66.05	64.79

第9表 (比較例5)

反応温度と添加メタノールについてのカーボンベース選択率 (%)

	360°C	390°C	450°C	480°C	509°C	540°C
MeOH 転化率	100.00	100.00	100.00	100.00	72.89	73.51
有効転化率	100.00	100.00	100.00	100.00	18.92	15.36
$CO+CO_2$	0	0	0	0.22	24.12	21.16
$CH_4$	0.30	0.43	1.94	4.00	42.13	44.22
$C_2H_4$	7.73	6.36	9.51	11.35	7.64	5.55
$C_2H_6$	0.12	0.14	0.29	0.37	1.47	1.24
$C_3H_6$	9.88	14.66	25.80	29.66	4.05	2.33
$C_3H_8$	2.09	2.09	1.29	0.71	0.00	0.00
$C_4H_8$	12.73	15.15	17.70	16.42	1.99	0.56
$i-C_4+nC_4$	10.15	9.65	4.86	2.70	0	0
$C_5H_{10}$	4.69	3.45	2.13	1.62	0.96	0
$C_6H_{12}$	9.70	9.50	6.72	5.25	1.24	0.35
B. T. X	8.68	8.87	8.47	8.75	16.40	3.27
その他	33.94	29.70	21.29	18.96	0	21.32
$C_2 \sim + C_3 \sim$	17.61	21.02	35.31	41.01	11.69	7.88

第10表 (比較例6)

反応温度と添加メタノールについてのカーボンベース選択率 (%)

	360°C	400°C	440°C	500°C	540°C
MeOH 転化率	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
有効転化率	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
$CO+CO_2$	0.02	0.19	1.33	21.60	75.35
$CH_4$	0.25	0.45	1.73	13.10	22.03

	360°C	400°C	440°C	500°C	540°C
$C_2H_4$	6.46	6.39	9.26	11.55	1.21
$C_2H_6$	0.13	0.17	0.29	0.43	0.04
$C_3H_6$	9.73	15.98	23.53	24.22	0.67
$C_3H_8$	2.80	3.13	3.02	0.22	0.00
$C_4H_8$	11.71	14.62	16.10	9.59	0.06
i-C <sub>4</sub> +nC <sub>4</sub>	12.45	11.85	8.36	2.02	0
$C_5H_{10}$	4.09	1.76	0	0.71	0.15
$C_5H_{12}$	10.27	9.86	7.81	3.12	0
B. T. X	10.53	11.47	10.69	7.56	0.50
その他	31.57	24.12	17.88	5.89	0.0
$C_2 \sim + C_3 \sim$	16.19	22.37	32.79	35.77	1.88

第11表 (比較例 7)

反応温度と添加メタノールについてのカーボンベース選択率 (%)

	360°C	400°C	440°C	500°C	540°C
MeOH 転化率	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
有効転化率	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
CO+CO <sub>2</sub>	0	0	0	0.06	1.51
CH <sub>4</sub>	0.27	0.38	0.79	3.21	9.83
$C_2H_4$	9.80	6.72	8.13	12.69	11.70
$C_2H_6$	0.12	0.11	0.17	0.38	0.58
$C_3H_6$	11.19	18.30	27.63	36.75	29.20
$C_3H_8$	1.58	1.47	1.61	0.69	0.0
$C_4H_8$	13.21	17.01	19.84	17.58	8.77
i-C <sub>4</sub> +nC <sub>4</sub>	10.04	9.31	6.41	2.68	1.07
$C_5H_{10}$	5.23	0	4.99	1.84	2.43
$C_5H_{12}$	10.29	9.63	8.05	5.14	3.29
B. T. X	7.54	7.31	5.60	13.92	13.76
その他	30.74	29.76	16.78	5.07	17.86
$C_2 \sim + C_3 \sim$	20.99	25.02	35.76	49.44	40.90

実施例15、比較例 5 及び 7 で得られたエチレン とプロピレンの合計収率と反応温度との関係を第

1 図に示す。本発明方法で得られた触媒が高いエチレン+プロピレン収率を与えること及び高温域でも劣化せず高い触媒活性を維持することが理解される。図中線 I は実施例 15、線 II は比較例 5 として線 III は比較例 7 の結果を示している。

同様に実施例 17、21、22 及び比較例 6 で得られたエチレン+プロピレン収率と反応温度との関係も第 2 図に示す。図中線 IV は実施例 17、線 V は実施例 21、線 VI は実施例 22 として線 VII は比較例 6 の結果を示している。図より明らかなように Ca を含有した実施例 17 は優れた結果を示し、Mg を含有した実施例 21 は低温域では Ca 含有のものよりも良い結果を示すが、最高収率の点で Ca 含有のものに劣る。アルカリ土類金属無添加の比較例 6 の結果は低温域では Mg 含有の実施例 21 と似てい

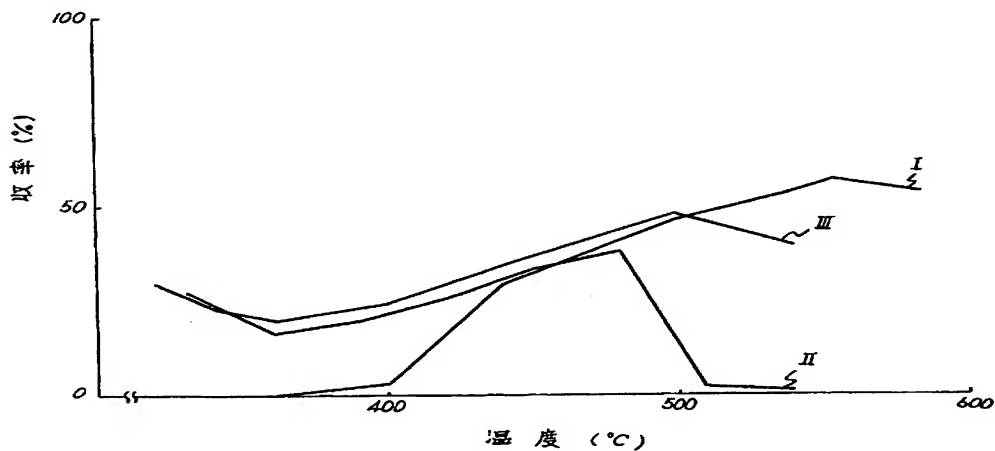
るが、無添加のものは高温域で急速に活性を失うのに反し、Mg 含有のものは高温域でも活性を維持している。Sr 含有の実施例 22 では高温域での活性の発現が認められる。

#### 5 図面の簡単な説明

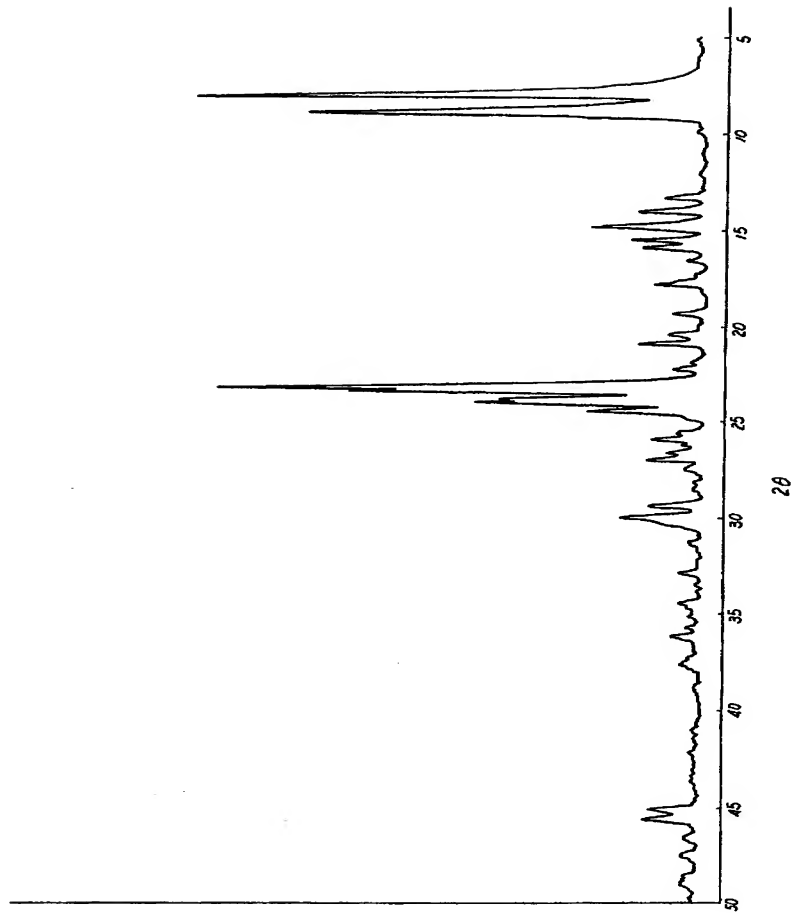
第 1 図は縦軸に収率 (%) を、そして横軸に反応温度 (°C) をとって実施例 15、比較例 5 及び 7 の結果を示したグラフであり、第 2 図は同じく縦軸に収率 (%) そして横軸に反応温度 (°C) をとって実施例 17、21、22 及び比較例 6 の結果を示したグラフであり、そして第 3 図は実施例 4 の製品の X 線回折図である。

I ..... 実施例 15、II ..... 比較例 5、III ..... 比較例 7、IV ..... 実施例 17、V ..... 実施例 21、VI ..... 実施例 22、VII ..... 比較例 6。

第 1 図



第3圖





## 第 2 図

